

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-138668
(43)Date of publication of application : 10.06.1988

(51)Int.CI. H01M 12/06

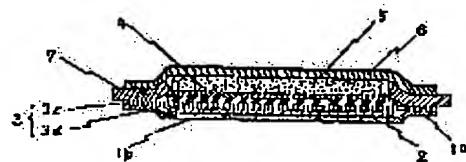
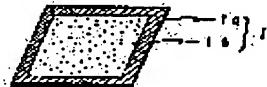
(21)Application number : 61-284921 (71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD
(22)Date of filing : 29.11.1986 (72)Inventor : MATSUMOTO KENJI
OE YASUSHI
FUJITA YUICHI

(54) THIN TYPE AIR CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the local deterioration of a gas diffusing electrode by making almost the whole surface of a positive electrode an oxygen gas-permeable casing body and partially providing a positive electrode terminal on the positive electrode face or providing it protrusively from the cell side face.

CONSTITUTION: A positive electrode catalyst layer 3d is provided on the surface of a polymer film 3a having conductivity, oxygen permeability, and water repellency except the periphery as a gas diffusing electrode 3, and the outer periphery of the back face of the film is made a positive electrode terminal 1a via the diffusing paper 2. A gas permeable casing body is provided at the center as a positive electrode face 1, and the polymer film 3a and a positive electrode terminal 1a are integrated with an adhesive as a positive electrode. Almost the whole surface of the positive electrode is made an oxygen permeable casing body 1b, and the positive electrode terminal 1a for the electrical connection to the outside is partially provided on the positive electrode face or protrusively provided from the cell side face. Accordingly, the oxygen gas uniformly permeates the whole surface of a gas diffusing electrode 3, the local deterioration of the gas diffusing electrode 3 is prevented, and the deterioration of the discharge capacity is decreased.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-138668

⑬ Int.Cl.⁴
H 01 M 12/06識別記号 庁内整理番号
B-6728-5H

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 薄型空気電池

⑯ 特 願 昭61-284921

⑰ 出 願 昭61(1986)11月29日

⑱ 発明者 松本 研二 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
 ⑲ 発明者 大江 靖 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
 ⑳ 発明者 藤田 佑一 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
 ㉑ 出願人 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号

明細書

1. 発明の名称

薄型空気電池

2. 特許請求の範囲

片面に正極、他方の面に負極を形成して成る薄型空気電池において、正極面の略全面を酸素ガス透過性の外被体とし、正極端子を該正極面に部分的に設けるか、もしくは電池側面から凸状に付設してなることを特徴とする薄型空気電池。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、薄型空気電池に関するものであり、特に正極面の略全面にガス透過膜を設け、酸素ガスの透過をよくしたことに特徴を有するものである。

(従来技術および問題点)

金属を負極活物質および酸素を正極活物質として用い、酸素を正極活物質として用いる空気電池は、電池内容積の大部分を負極活物質で占めるた

め、他の電池と比較し、2倍前後のエネルギー密度を期待することができる。正極活物質である酸素は、正極面に設けた空気孔より拡散流入し、ガス拡散電極上で次式 (H) に示す反応により還元される。



しかし、上式の空気孔より空気中の酸素ばかりでなく、二酸化炭素が流入し、電解液組成を変化させあるいは、上述の (H) 式の反応を除外する。また電池内から上述の空気孔を通じ電解液が流出し、漏液あるいは電解液の蒸発により、電池性能の低下が認められる。

このような問題に対し現在市販されているボタン型空気亜鉛電池では、空気孔形状を可能な限り小さくし、さらに使用時までシールテープなどで空気孔を塞いでいる。しかし使用時酸素ガスの流入に伴ない、有毒ガスの流入あるいは、水分の蒸発が生じており、問題の本質的な解決に至っていない。このため、液体、水蒸気の透過および有毒ガスの流入を防ぎ、かつ必要量の酸素ガスを透過

する酸素ガス選択透過膜の使用が提案されている。しかし、酸素ガス選択透過膜を用いて空気孔をふさぐ場合、酸素ガスが透過する膜面積が小さくなるため、酸素透過量が小さく、大電流放電が困難である。また酸素ガス選択透過膜を、正極面とガス拡散電極の間に設置した場合、電池シール部での酸素ガス透過膜の破損および酸素ガス透過膜のシール不完全が生じるばかりでなく、空気孔から挿入した酸素が空気孔に近い酸素ガス透過膜に局存的に透過するためガス拡散電極が局存的に劣化する。

特に、薄型の空気電池では、負極活動物質層に対し、ガス拡散電極面積が広いため、ガス拡散電極が局存的に劣化し、電池性能が著しく劣化する。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、以上の現状に鑑みてなされたものであり、片面に正極、他方の面に負極を形成してなる薄型空気電池において、正極面の略全面を酸素ガス透過性の外被体とし、正極端子を前記正極面に部分的に設けるか、もしくは電池側面から凸状

(5) の間に例えば不織布、紙等からなるセパレーター(4)を介して重ねてなる薄型空気電池である。

ここで、正極触媒層(3d)は、インキ状にした正極触媒を導電性、酸素透過性かつ防水性を有するフィルム上に周縁部を残して塗布乾燥して設ける。また、負極活動物質層(5)も同様にして負極集電体(6)に設ける。

第3図に本発明の薄型空気電池の断面図を示す。正極端子(1a)の材質は、金属などの電子導電性を有する材質が用いられる。前記正極端子(1a)を樹脂に導電性フィラーを混練してなる導電性フィルムあるいは該導電性フィルムと金属ラミネートフィルムを用いることが好ましく、ガス透過性膜と一体となった構造が可能であり、正極端子(1a)とガス透過膜(1b)の接続部での漏れがなく、かつ電池内壁が樹脂のため電解液のクリープによる漏液がなくなる。

ガス透過性膜(1b)は、酸素ガス透過性に優れ、水溶液および水蒸気バリヤー性が高く、透過

に付設してなることを特徴とする空気電池を示したものである。

以下本発明を図面に従い詳細に説明する。第1図は、本発明の薄型空気電池の正極面の斜視図、第3図は本発明の薄型空気電池の断面図である。

まず、導電性、酸素透過性かつ防水性の高分子フィルムの表面に周縁部を残して正極触媒層(3d)を設けてガス拡散電極(3)とし、かつ前記フィルムの裏面には、拡散紙(2)を介して外周部を正極端子とし、中央部にガス透過性の外被体を設けてなる正極面(1)を設け、前記高分子フィルム(3a)と正極端子(1a)とを接着剤により一体化して正極(8)とした。

また、負極(9)は、負極集電体(6)の裏面に周縁部を残して負極活動物質層(5)を設けてなる。

そして、正極(8)の高分子フィルムの周縁部と負極(9)の負極集電体(6)の周縁部とを封口材(7)を介して重ね、ヒートシールすると共に、この時、正極触媒層(3d)と負極活動物質層

速度の比が1.5以上好ましくは3.0以上のフィルムが好ましく、ポリジメチルシロキサンおよびその誘導体に代表されるシリコーン樹脂が用いられるが、これに限定されるものではなく前記ガス透過膜(1b)は第1図に示した如く、正極の略全面に設置することが可能であり、エチルセルロース、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂、低密度ポリエチレン、ニトリルゴムなど、およびこれらの複合フィルムなどが含まれる。上述のガス透過膜の形状厚みは、使用するガス透過膜の材質、ガス透過速度および、使用する電池性能により変化させる必要がある。微孔性フィルム、紙、あるいは不織布などの支持基材上に上述のガス透過性膜(1b)を載置し、あるいは前記ガス透過性膜を上述の基材で重ね合わせた積層構造にすることが好ましく、ガス透過膜の機械的強度を損ないかつ薄い膜が作成でき、ガス透過量を大きくできる。

上述の様に構成した正極面(1)に対向し、第3図に示した様に薄型空気電池を構成する。

第3図において負極活動物質層(5)は、亜鉛も

しくは氷化亜鉛であるが、これらに限定されるものではなく、例えば鉄、カドミウム、マグネシウム、アルミニウム、リチウムおよびこれらの適当な化合物混合物が含まれる。負極集電体(6)は、電子導電性がよくかつ電気導電性フィラーが良くかつ電気化学的に安定であればニッケル箔、ステンレス箔、ニッケルメッキを施したステンレス箔成いは、導電性フィラーを樹脂に混練して作成した導電性フィルムあるいは、前記導電性フィルムと金属箔とのラミネートフィルム等が用いられる。以上述べた様に構成した負極集電体(6)、負極活性質層(5)は、セバレーーター(4)を介してガス拡散電極(3)と対向してなる。セバレーーター(4)は、電気化学的に絶縁を保ち、電解液中のイオン移動を妨げないものであればよく、紙、各種不織布微孔性フィルムおよび半透膜等を用いる。

前記ガス拡散電極(3)は、正極面(1)のガス透過膜(1b)を透過した酸素を電気化学的に還元しうる触媒(例えば白金、銀、ニッケル等の

拡散電極(4)の集電体を延出し、正極端子(1a)とすることも可能なものである。

酸素を一層ガス拡散電極の全面に拡散可能ならしめるために、ガス透過膜とガス拡散電極(4)との間に、酸素と親和性の高い不織布あるいは紙よりなるガス拡散紙(2)を配置することが有効である。

封口材(7)は、正極面(1)と負極集電体(6)との電気的絶縁を保ち、かつ電解液が漏洩しないために正極面(1)と負極集電体(6)との間に強固に接着してなるものであればよく、前記封口材(7)の材質、形状は正極面(1)と負極集電体(6)との材質により選択されるものである。

本発明の空気電池の形状は、長方形であるが、これに限定されるものではなく、円形、ドーナツ状、L字型等、任意の形状が可能である。

以上本発明を説明したが本発明の実施例を挙げ以下説明する。

〔作用〕

貴金属系触媒あるいは、フタロシアニン系化合物、マンガン酸化物等の周知のもの)と換水性バイオード導電性助剤をガス拡散電極用集電体に均一に分散させてなる。前記ガス拡散電極用集電体は、ニッケルグリッド、ニッケルスクリーンメッシュなどのボタン型空気電池に使用されている周知のものでも使用しうるが、特に薄型空気電池では、ガス透過性を有しつつ電子導電性を有する高分子フィルム、例えば炭素フィラーを40重量パーセント混練したポリテトラフルオロエチレン微孔膜を用いることにより厚みの薄いガス拡散電極が得られる。上述のガス拡散電極(3)と外周部の正極端子(1a)とは電気化学的に接続されてなる。本発明の薄型空気電池は、正極面の外周に正極端子を設けたが、正極端子は正極面の外周部に固定されるものではなく、電気的にガス拡散電極と接続されていれば、正極面上に格子状、短冊状あるいは部分的に載置したもの等であっても構わない。さらに、第2図に示したように正極端子(1a)を電池側面から凸状に設けたものでもよく、ガス

本発明の薄型空気電池は、正極面の略全面に酸素透過性の外被体を設けた構造である。したがって、正極活性質である酸素を正極面の略全面から取り込むことができ、前記外被体に重ねて設けたガス拡散電極を均一に酸素ガスが透過する。

〔実施例〕

第4図に薄型空気電池E、F、Gの分極曲線を示す。ここで、薄型空気電池Eの正極面は、外被体であるガス透過膜として20μmの低密度ポリエチレンフィルム(ガス透過膜の面積40mm×20mm)を用い、正極端子として、アセチレンブラックを35重量パーセント含むポリエチレンからなる厚み40μmの導電性フィルムと20μmのアルミ箔のラミネートフィルムを第1図に示す様に取置し形成した。ここで正極面の形状は48mm×35mmであり、前記ガス透過膜と前記正極端子とはヒートシールにより接着した。

ここで薄型空気電池Eは、前記正極端子と同一材質からなる48mm×35mmの形状の負極集電体上に32mm×19mmの形状でポリアクリル酸エステルより

なるバインダーと混練した亜鉛粉末を塗布乾燥し、負極活物質層を形成し、3%酸化亜鉛を含む30%水酸化カリウム水溶液からなる電解液を含浸したポリエチレン不織布セバレーターを介し、ポリテトラフルオロエチレンに炭素フィラーを混練して作成した微孔膜（膜厚100μm、体積固有抵抗0.6Ωcm、空孔率約60%、孔径0.1μm）からなるガス拡散電極用触媒を載置したガス拡散電極と対向させセルロースを主成分とする不織布からなるガス拡散紙および前述の様に構成した正極面を載置後外集部をポリエチレン／ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレンよりなる絶縁性封口材で外周部をヒートシールすることにより密閉し作成した。正極端子とガス拡散電極用集電体は、電池外周部で電気的に接続されてなる。

また、薄型空気電池Fは、平均孔径1.0μm空孔率70%のポリエチレン多孔膜上にポリジメチルシリコキサンからなる溶液を厚さ約5μmで2回塗布することにより作成したガス透過膜を使用したほかは、上述の薄型電池Eと同一の構造の薄型空

設けるか、もしくは、電池側面から凸状に付設したものである。したがって、ガス拡散電極全面に均一に酸素ガスが透過しガス拡散電極の局部的劣化がなく、さらに膜面積を広くでき、酸素ガス透過量が大きく、大電流放電が可能になるとともに長期間の使用でも放電容量の劣化が少なく、工業的価値が大なるものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による薄型空気電池の正極面の斜視図、第2図は、別の形状にした薄型空気電池の斜視図、第3図は、本発明による薄型空気電池の斜視図である。第4図は、本発明による薄型空気電池E、Fおよび従来の薄型空気電池Gの分極曲線を示すグラフ、第5図は、薄型空気電池E、F、Gの放電曲線を示すグラフである。

- 1 正極面 2 ガス拡散紙
- 1a... 正極端子
- 1b... ガス透過膜
- 3 ガス拡散電極 4 セバレーター

気電池である。

薄型空気電池Gは、従来の薄型空気電池であり、正極面は前述の正極端子と同一材質からなる48mm×35mmの形状で0.1mmの空気孔4つを有し、正極面とガス拡散紙の間に薄型空気電池Fで用いたガス透過膜を載置した以外は上述の薄型電池Eと同一の薄型空気電池である。

第4図より本発明による薄型空気電池E、Fは、従来の薄型空気電池Gに比べて分極が小さく、大電流密度領域でも電位の大幅な低下がみられずすぐれた特性を有する。

また、上述の薄型空気電池E、F、Gの2.5KΩ定抵抗放電の放電曲線を第5図に示す。第5図より本発明による薄型空気電池E、Fは、放電時のガス拡散電極の部分的な劣化がなく、放電容量が極めて良好であった。

〔発明の効果〕

本発明の薄型空気電池は、以上の如く、正極の略全面を酸素ガス透過性の外被体とし、外部との電気的接続のための正極端子を正極面に部分的に

3c... 高分子フィルム

3d... 正極活物質

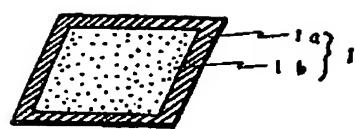
5 負極活物質 6 負極集電体

7 封口材 8 正極

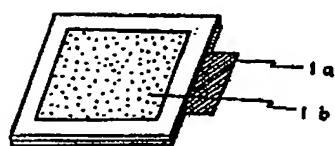
9 負極

特許出願人 凸版印刷株式会社

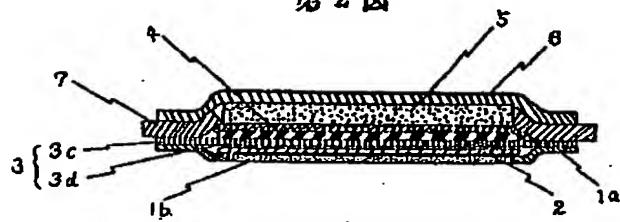
代表者 鈴木和夫



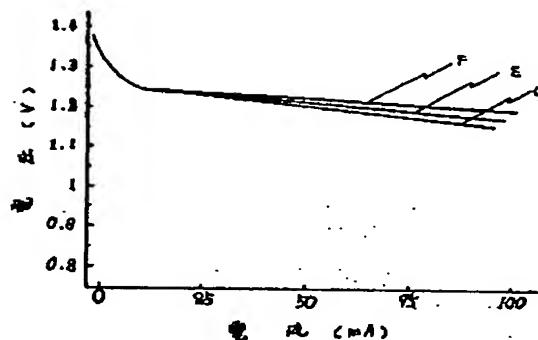
第1図



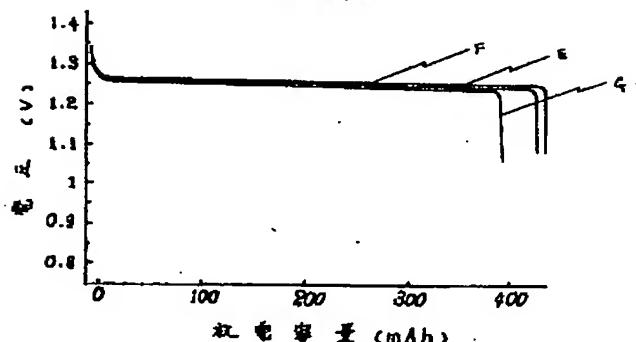
第2図



第3図



第4図



第5図